

| No. | Publication No.          | Title   |
|-----|--------------------------|---|
| 1.  | <u>09 - 157374(1997)</u> | PIGMENT DISPERSANT AND COATING OR PRINTING INK COMPOSITION<br>CONTAINING THE SAME |

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157374  
(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int. CI. C08G 63/91  
C08F 8/16  
C08F 26/00  
C08G 73/02  
C08G 81/00  
C09D 7/12  
C09D 11/02

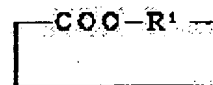
(21)Application number : 07-345750 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD  
(22)Date of filing : 08.12.1995 (72)Inventor : MATSUI HIDEKI

(54) PIGMENT DISPERSANT AND COATING OR PRINTING INK COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pigment dispersant which markedly improves the dispersibility of a pigment without adversely affecting the inherent color tone of the pigment at all by reacting a specific polyamine compd. component with a polyester compd. component.

SOLUTION: This pigment dispersant is obtd. by reacting an arom.-group- modified polyamine compd. component (A) with a polyester compd. component (B) having lactone-derived units and represented by the formula (wherein R1 is an optionally substd. 1-10C alkylene). Component A is prepd. by reacting amino groups of a polyamine compd. with an arom. compd. having a functional group reactive with an amino group. The polyamine compd. pref. has a mol.wt. of 100-100,000. Components A and B are reacted with each other e.g. by the addition reaction of a lactone monomer with a polamine compd., by the ester/ amide exchange reaction of a polylactone compd., or by the addition reaction of a polyester-polylactone having a (meth)acrylic group at one molecular end with an amino group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

rejection or application converted  
registration]  
[Date of final disposal for  
application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

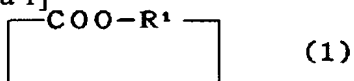
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A pigment agent characterized by consisting of a resultant with a polyester compound component (B component) containing the lactone shown by polyamine compound component (A component) which denaturalized by aromatic series radical, and general formula (1).

[Formula 1]



(R<sup>1</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族アルキレン基を表す。)

[Claim 2] A pigment agent according to claim 1 whose molecular weight of a polyamine compound is within the limits of 100-100,000.

[Claim 3] A pigment agent according to claim 1 or 2 whose polyamine compound is polyethyleneimine, the poly allylamine, or a polyvinyl amine.

[Claim 4] A pigment agent according to claim 1 whose average molecular weight of a polyester compound component containing lactone is within the limits of 500-5,000.

[Claim 5] A pigment agent given in either claim 1 which contains each independence of epsilon-caprolactone and a methyl caprolactone, or these both as lactone, or claim 4.

[Claim 6] A pigment agent according to claim 1 whose amine \*\* is within the limits of 10 - 500 mgKOH/g.

[Claim 7] A coating constituent characterized by using a pigment agent according to claim 1 as a dispersant.

[Claim 8] A printing ink constituent characterized by using a pigment agent according to claim 1 as a dispersant.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the constituent containing a pigment agent and this. In more detail, in case a coating constituent, a printing ink constituent, etc. are prepared, it is related with the dispersant used in order to raise the dispersibility of the pigment contained in these and the object for coatings containing this, or the constituent for printing ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] In case a coating constituent, a printing ink constituent, etc. are prepared conventionally, various dispersants are used for the purpose of raising the dispersibility of the pigment contained in these and raising compaction of the storage stability of a coating, printing ink, etc., and distributed time amount, prevention of a color separation phenomenon, and the gloss of a paint film. For example, generally the dispersant used for such the purpose is the compound of the portion in which a pigment is adsorbed, and the structure of having a portion with sufficient compatibility in the vehicle for a coating or ink. As a compound of such structure known from the former, it has a polyester component, an acrylic resin component, etc. in a chain.

[0003] As a radical ("an adsorbed radical" may be called below) by which a pigment is easy to adsorb, although various functional groups are used, many dispersants which have an amino group in a chain are known. For example, the pigment agent using the polyethyleneimine whose low-molecular-weight amino compounds, such as N and N-dimethylamino propylamine, are amine compounds of the amount of macromolecules again at JP,61-174939,A is indicated by JP,53-103988,A.

[0004] These dispersants are the portions of the polar high amino group in the chain, are adsorbed on the surface of a pigment, and demonstrate the effect as a pigment agent. Although the dispersant which has an amino group in these chains acted very effectively to many inorganic pigments or some organic pigments, to the pigment which does not have a polar group on the outside of the crystal structure like phthalocyanines, it cannot act effectively and could not demonstrate sufficient pigment content powder effect.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to improve this point, the method of using together a pigment derivative like a phthalocyanine sulfonic acid with the conventional pigment agent to copper phthalocyanine blue or Phthalocyanine Green is taken, and a certain amount of effect has been raised. However, it was colored altitude and the derivative of these pigments had constraint that it could be used only when not affecting the color tone of the pigment constituent which is a product on the occasion of the use, and even when it was able to be used, could not be used so much and was not able to demonstrate sufficient pigment content powder effect.

[0006]

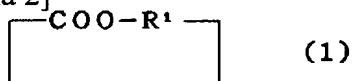
[Means for Solving the Problem] this invention person aims at offering an object for coatings or a constituent for printing ink containing a pigment agent and this which canceled a problem which consists in the above-mentioned Prior art, and a technical problem in view of this condition. As a result of repeating examination wholeheartedly, a resultant which a polyamine compound component which denaturalized by aromatic series radical, and a component containing lactone were made to react, and was acquired finds out raising the dispersibility of a pigment remarkably and not barring a

color tone of pigment original at all, and came to complete this invention.

[0007] That is, the 1st of this invention is related with a pigment agent characterized by consisting of a resultant with a polyester compound component (B component) containing the lactone shown by polyamine compound component (A component) which denaturalized by aromatic series radical, and general formula (1).

[0008]

[Formula 2]



(R<sup>1</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族アルキレン基を表す。)

[0009] Moreover, the 2nd of this invention is related with the coating constituent which used the aforementioned pigment agent as the dispersant. Furthermore, the 3rd of this invention is related with the printing ink constituent which used the aforementioned pigment agent as the dispersant.

[0010] Hereafter, this invention is explained to details.

(A component) A component says the polyamine compound which denaturalized by the aromatic series radical. The polyamine compound which denaturalized by the aromatic series radical can be easily obtained by making the aromatic compound which has the amino group of a polyamine compound, and this amino group and the functional group which reacts react.

[0011] Although the compound which has the 1st class which can be used industrially, the 2nd class, and the 3rd class amino group as a polyamine compound which can be used in order to compound A component can be used, molecular weight is suitable for the compound of the range of 100-100,000 preferably. There are few amounts of the adsorbed radical per [ by which a pigment is adsorbed as the molecular weight of a polyamine compound is less than 100 ] amino-group 1 molecule, the adsorption effect-ed to a pigment is inadequate, and it is [ do not demonstrate sufficient pigment content powder effect, or a dispersant \*\*\*\*s by the share under distribution, and ] easy to cause condensation of a pigment and is not desirable. On the other hand, if the molecular weight of a polyamine compound exceeds 100,000, it is not [ that it becomes the cause of an increment of the viscosity when the molecular weight of a dispersant becomes very large and a coating constituent is prepared, or it is hard to dissolve in a coating solvent ] all desirable by \*\*\*\*\* and a polyamine portion lifting-coming to be easy of condensation of a pigment, since pons credit with a pigment happens etc. The ranges especially of a desirable thing are 500-50,000 in the range of the above-mentioned molecular weight. In addition, the molecular weight of a polyamine compound is the value which used together and measured the GPC method and the count molecular weight by amine \*\* here.

[0012] If the requirements for the above-mentioned molecular weight are satisfied, available various polyamine can use a polyamine compound without a limit industrially. Specifically, polyethyleneimine, the poly allylamine, a polyvinyl amine, etc. are mentioned.

[0013] As an aromatic compound which has the amino group of a polyamine compound, and the functional group which reacts, it is the compound which can be combined by the amino group and amide association, and aromatic carboxylic acid, aromatic series isocyanates, aromatic series acrylic ester, and aromatic series epoxy compounds are mentioned. Although there is especially no limit as an aromatic series radical, when the number of conjugated double bond increases in an aromatic series radical, since it becomes easy to color a product, an anthracene ring with few conjugated double bond, a naphthalene ring, etc. are desirable.

[0014] As a concrete compound, a benzoic acid, para hydroxybenzoic acid, alpha-naphthoic acid, beta-naphthoic acid, 2-quinoline carboxylic acid, 8-hydroxyquinoline, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 7-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene diisocyanate, phenoxy ethyl acrylate, naphthoxy ethyl acrylate, a glycidyl phthalimide, dibromo benzoic-acid glycidyl ester, etc. are mentioned.

[0015] It is also possible to introduce using the Michael addition reaction to the amino group of an acrylic radical, after making epoxy (meta) acrylate and aromatic carboxylic acid, such as 2 and 3-epoxycyclohexyl methylacrylate, react outside it produces amide association and introduces between

a polyamine compound and aromatic carboxylic acid as mentioned above, in order to denaturalize a polyamine compound with said aromatic carboxylic acid. Moreover, in order to raise compatibility with a pigment, it is also effective to carry out Michael addition of the acrylic monomer and methacrylic monomer which have conjugated system to a polyamine compound, and to denaturalize. As such an acrylic monomer, acrylonitrile, methacrylonitrile, styrene, alpha-methyl-styrene, and styrene-p-sulfonic-acid sodium etc. is mentioned.

[0016] (B component) B component says the polyester compound containing the lactone expressed with said general formula (1). Here, the polyester compound containing lactone means a compound including the copolymer unit of these other than one sort expressed with a general formula (1), or two sorts or more of lactone ring breakage structural unit independence, or a lactone ring breakage structural unit, and other compounds which may be copolymerized.

[0017] As lactone expressed with a general formula (1), epsilon-caprolactone, delta-valerolactone, a beta-methyl-delta-valerolactone, 4-methyl caprolactone, 2-methyl caprolactone, beta propiolactone, gamma-butyrolactone, etc. are mentioned. Even if these are independent as mentioned above, they may use together and carry out copolymerization of the two or more kinds. By copolymerizing especially a caprolactone and the lactone which has a side chain, the melting point of the pigment agent to generate can be made as lowering, a pigment agent can be made liquefied, and the advantageous effect of being able to prevent problems, such as improvement in the workability in the distributed production process of a pigment and a deposit of the pigment agent in the inside of a coating, is done so. Also in lactone, especially desirable things are epsilon-caprolactone, 4-methyl caprolactone, 2-methyl caprolactones, or such mixture.

[0018] As lactone and other compounds which may be copolymerized, hydroxycarboxylic acid, the carboxylic acids of one organic functions, and the acrylate (meta) of hydroxyl content are mentioned. As hydroxycarboxylic acid, hydroxy pivalate, 12-hydroxy stearin acid, etc. are mentioned.

[0019]

[Embodiment of the Invention]

(Synthesis method of a pigment agent) In order to make the above-mentioned A component and B component react, it can be based on one method of the degrees.

(a) The addition reaction to the polyamine compound of a lactone monomer, the ester/transamidation of (b) poly lactone compound, the addition reaction to the amino group of the polyester poly lactone which has an acrylic (meta) radical at the (c) piece end.

[0020] Hereafter, these methods are explained.

(a) The addition reaction to the polyamine compound of a lactone monomer : the addition reaction to the polyamine compound of a lactone monomer can be performed by using and heating a solvent, if a polyamine compound and lactone monomers are further required under existence of a catalyst. Under the present circumstances, as for the ratio of polyamine and lactone monomers, it is desirable to set up so that the molecular weight of an average of the ring breakage lactone polymer chain to generate may be set to 500-5,000.

[0021] As a catalyst, titanium systems, such as tetrabutyl titanate, tetra-isopropyl titanate, monobutyl tin oxide, and a stannous chloride, and a tin system catalyst are mentioned. Although the amount of the catalyst used changes with the class, the class of raw material both components, its ratio, reaction temperature, the existence of a solvent, its class, its amount used, etc., choosing in 1-3,000 ppm is desirable. If it becomes slow [ a reaction ] in less than 1 ppm very [ the amount of catalysts ] and it exceeds 3,000 ppm, neither of a product coloring, or spoiling the pot life of a coating, when it blends with a coating etc. is desirable.

[0022] Although reaction temperature changes with the class of raw material component, its ratio, the existence of a solvent, its class, its amount used, the existence of a catalyst, its class, its amount used, etc., it is desirable to choose in 60-180 degrees C. It is the above-mentioned temperature requirement, and if it is the range of 80-120 degrees C especially, since a moderate reaction rate is obtained and coloring of a product can be controlled, it is desirable. Coloring of a product can also be controlled if this reaction of (a) is performed in inert gas air currents, such as nitrogen gas. Moreover, when this reaction of (a) is performed to the bottom of existence of a suitable solvent, temperature control is easy, a uniform product is obtained and it is desirable.

[0023] (b) Ester/transamidation of a poly lactone compound : the graft reaction of the poly lactone to

a polyamine compound can make the amount poly lactone of macromolecules able to react with a polyamine compound, and can also be performed using the exchange reaction of an ester group and an amide group. Under the present circumstances, as for the ratio of polyamine and the amount poly lactone of macromolecules, it is desirable to set up so that the molecular weight of an average of the lactone polymer chain to generate may be set to 500-5,000.

[0024] Although the temperature at the time of reacting this (b) changes with the class of raw material component, its ratio, the existence of a solvent, its class, its amount used, the existence of a catalyst, its class, its amount used, etc., it is desirable to choose in 60-180 degrees C. It is the above-mentioned temperature requirement, and when it is the range of 80-120 degrees C especially, a moderate reaction rate is obtained, coloring of a product can be controlled, and it is desirable. Coloring of a product can be controlled if this reaction of (b) is performed in inert gas air currents, such as nitrogen gas. Moreover, when this reaction of (b) is performed to the bottom of existence of a suitable solvent, temperature control is easy, a uniform product is obtained and it is desirable.

[0025] (c) The addition reaction to the amino group of the polyester poly lactone which has an acrylic (meta) radical at the piece end : the addition reaction to the amino group of the polyester poly lactone which has an acrylic (meta) radical at one end (piece end) of a chain can also perform the graft reaction of the lactone to a polyamine compound. The polyester which has an acrylic (meta) radical at the piece end can be manufactured by adding the lactone shown by said general formula (1) to the acrylate (meta) of hydroxyl content, such as a hydroxyethyl (meta) chestnut rate, and hydroxypropyl (meta) acrylate, hydroxy butyl (meta) acrylate.

[0026] In case this (c) is reacted, as for the reaction ratio of the acrylate (meta) of hydroxyl content, and lactone, it is desirable to set up so that the molecular weight of an average of the lactone polymer chain to generate may be set to 500-5,000.

[0027] Although the temperature at the time of reacting this (c) changes with the class of raw material component, its ratio, the existence of a solvent, its class, its amount used, the existence of a catalyst, its class, its amount used, etc., it is desirable to choose in 50-180 degrees C. If especially a desirable thing considers as the range of 70-120 degrees C, a moderate reaction rate will be obtained in the above-mentioned temperature requirement, coloring of a product can be controlled, and it is desirable. When this reaction of (c) is performed to the bottom of existence of a suitable solvent, temperature control is easy, a uniform product is obtained and it is desirable. In addition, in order to prevent gelation of acrylate (meta), it is desirable to carry out under oxygen existence.

[0028] the polyester which has an acrylic (meta) radical at the piece end used in case this (c) is reacted -- hydroxycarboxylic acid, such as hydroxy pivalate and 12-hydroxy stearin acid, -- or it can manufacture by making the lactone expressed with the carboxylic acid and said general formula (1) of one organic functions react, and making it react to epoxy group content (meta) acrylate, after manufacturing the polyester which has the carboxyl group of a piece end. As for polyester, it is desirable to make molecular weight of the average into the range of 500-5,000.

[0029] By choosing at 150-210 degrees C, a moderate reaction rate is obtained and the temperature at the time of performing the reaction of polyester and epoxy group content (meta) acrylate can also control coloring of a product. Coloring of a product can be controlled if this reaction is performed in inert gas air currents, such as nitrogen gas. Moreover, when this reaction is performed to the bottom of existence of a suitable solvent, temperature control is easy, a uniform product is obtained and it is desirable.

[0030] Subsequently to epoxy group content (meta) acrylate, carboxyl group end polyester is made to react to the piece end manufactured by the above-mentioned method. As epoxy group content (meta) acrylate, glycidyl methacrylate, methyl glycidyl methacrylate, 2, and 3-epoxycyclohexyl methyl (meta) acrylate etc. is mentioned. This reaction is a 50-120-degree C temperature requirement under existence of the catalyst of amine systems, such as tetramethyl ammoniumchloride, dimethyl benzylamine, tetra-phenyl phosphonium chloride, and triphenyl phosphine, or the Lynn system, and if it requires further, it can be performed under existence of a solvent.

[0031] The reaction of the polyester compound and polyamine compound which have an acrylic (meta) radical at the piece end manufactured as mentioned above is a 20-100-degree C temperature requirement, it goes on quantitatively, being accompanied by pyrexia by mixing both, and the



pigment agent concerning the 1st of this invention is obtained.

[0032] According to the experiment of this invention person, the amine \*\* has [ the pigment agent concerning the 1st of this invention ] the desirable range of ten to 500 mgKOH/mg. It is not desirable in order that the amino-group concentration which sticks that amine \*\* is 10 mgKOH(s)/less than mg to a pigment may not show past [ the low one ] and sufficient pigment content powder operation. On the other hand, it shows [ there are too few polyester portions, three-dimensional repulsion is too low, and / the distributed stability of enough pigments ] and is not desirable if the range of 500 mgKOH/mg is crossed.

[0033] (Operation of a pigment agent) It can mix with a pigment or a magnetic material, other additives, etc., and can be made to be able to distribute by the well-known method, and the pigment agent concerning the 1st of this invention can be used as a coating constituent and a printing ink constituent. That is, a coating constituent and a printing ink constituent can be obtained by blending the resin for a coating and ink for a pigment, this dispersant, paint resin, and a suitable solvent after distribution by the disperser. Since the pigment agent concerning this invention has the adsorbed radical by which a pigment etc. is easy to adsorb when it is used for these uses, adsorbent-ed ability is enough, therefore demonstrates the function which raises the dispersibility of a pigment, a mill base fluidity, the storage stability of pigment dispersion liquid, etc.

[0034] An inorganic pigment, an organic pigment, etc. are mentioned as a pigment which can be used combining the pigment agent concerning this invention. As an inorganic pigment, titanium oxide, a zinc oxide, a cadmium sulfide, Synthetic Ochre, red ochre, the chrome yellow, carbon black, etc. are mentioned, and various pigments, such as phthalocyanines, insoluble azo pigment, an azo lake pigment, and a condensation polycyclic pigment (peri non the Indanthrene system, an indigo system, a perylene system, a system, a FUTARON system, a dioxazine system, the Quinacridone system, an isoindolinone system, a diketopyrrolopyrrole pigment), are mentioned as an organic pigment.

[0035] Although common paint resin can use it suitably as paint resin which can be used combining this dispersant, an alkyd resin, an oil free alkyd resin, acrylic resin, urethane resin, etc. are suitable. Moreover, a leveling agent, a defoaming agent, etc. can be used as other additives.

[0036]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although this invention is explained to details based on an example, this invention is not limited to the following written examples, unless the meaning is exceeded. In addition, in the following written examples, each "section" shows the weight section. Moreover, in the following examples, amine \*\* and an oxirane oxygen density are measured by the method of a publication next.

[0037] (1) Molecular weight of polyamine : the GPC method and the count molecular weight by amine \*\* were used together.

(2) Molecular weight of the poly caprolactone : it measured by the <sup>1</sup>H-NMR method (JEOL JNM EX-270, CDCl<sub>3</sub> solvent, room temperature).

(3) The check of the existence of the double bond of a reaction mixture : disappearance of the signal of a double bond was checked by measurement of the <sup>1</sup>H-NMR method (JEOL JNM EX-270, CDCl<sub>3</sub> solvent, room temperature).

(4) Amine \*\* : titration by the hydrochloric-acid method was performed.

(5) Oxirane oxygen density : it was based on the HBr-acetic-acid method.

[0038] The polyethyleneimine ("SP-200" by NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd., molecular weight 10,000) 100 section and the beta-naphthoic-acid 15 section were taught to the glass reaction flask with a capacity of 1l. equipped with [composition of example 1: "dispersant 1"] nitrogen gas installation pipe, a dehydration pipe, a reflux condenser, and an agitator, respectively. Stirring flask contents, the temperature up of the inside \*\* was carried out to 150 degrees C under the nitrogen gas air current, and it was made to react at this temperature. Water suspended the reaction in the dehydration pipe at the 1.6 \*\*\*\*\* time, subsequently to 60 degrees C \*\* in a flask was cooled, and the 885 sections (the Daicel Chemical Industries, Ltd. make, "PCL FA-12") of acrylic radical content poly caprolactones which added 12 mols of caprolactones to hydroxyethyl acrylate were added. The reaction was ended, after continuing the reaction and checking disappearance of a double bond about the sample sampled in the middle of the reaction, checking the existence of a double

bond. It was 87 mgKOH/g when amine \*\* was measured about the product. The obtained product is called "a dispersant 1."

[0039] (Preparation of a pigment content powder paste) Weighing capacity is carried out, respectively, and by the disperser (red devil company make), the copper-phthalocyanine-blue ("KUROMO fine blue 4920" by Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd. :C.I-Pigment Blue 15:3) 25 section, the "dispersant 1" 10 section, the xylene 32.5 section, the butyl-cellosolve acetate 32.5 section, and the glass bead 100 section were processed for 60 minutes, and were distributed. Even after the obtained pigment content powder paste showed the good fluidity and left it for one week at the room temperature, it showed the good fluidity.

[0040] The polyethyleneimine (it is the same as what was used in example 1) 100 section, 2, and 4-dibromo benzoic-acid glycidyl ester (Nagase formation "DENAKORU EX-147" by shrine) 15 section was taught to the same glass reaction flask used in the [composition of example 2: "dispersant 2"] example 1, respectively. while stirring flask contents -- the bottom of a nitrogen gas air current, and inside \*\* -- 110 degrees C -- the temperature up was carried out and it was made to react at this temperature About the sample sampled in the middle of the reaction, the oxirane oxygen density was analyzed, when this became 0.1% or less, the reaction was suspended, subsequently to 60 degrees C, \*\* in a flask was cooled, and the 885 sections (it is the same as what was used in the example 1) of acrylic radical content poly caprolactones which added 12 mols of caprolactones to hydroxyethyl acrylate were added. The reaction was ended, after continuing the reaction and checking disappearance of a double bond about the sample sampled in the middle of the reaction, checking the existence of a double bond. It was 90 mgKOH/g when amine \*\* was measured about the product. The obtained product is called "a dispersant 2."

[0041] (Preparation of a pigment content powder paste) Weighing capacity of the Phthalocyanine Green (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. "KUROMO fine green 5310":C.I-Pigment Green7) 25 section, the "dispersant 2" 10 section, the xylene 65 section, and the glass bead 100 section is carried out, respectively, and it processed for 60 minutes and was made to distribute by the disperser (red devil company make). Even after the obtained pigment content powder paste showed the good fluidity and left it for one week at the room temperature, it showed the good fluidity.

[0042] The polyethyleneimine (it is the same as what was used in example 1) 100 section, and the glycidyl phthalimide (Nagase formation "DENAKORU EX-731" by shrine) 10 section were taught to the same glass reaction flask used in the [composition of example 3: "dispersant 3"] example 1, respectively. Stirring flask contents, the temperature up of the inside \*\* was carried out to 110 degrees C, and it was made to react under a nitrogen gas air current. About the sample sampled in the middle of the reaction, the oxirane oxygen density was analyzed, when this became 0.1% or less, the reaction was suspended, subsequently to 60 degrees C, \*\* in a flask was cooled, and 885 section addition of the acrylic radical content caprolactone (molecular weight 1540) which added eight mols and 4-methyl caprolactone 4mol for the caprolactone to hydroxyethyl acrylate was carried out. The reaction was ended, after continuing the reaction and checking disappearance of a double bond about the sample sampled in the middle of the reaction, checking the existence of a double bond. It was 89 mgKOH/g when amine \*\* was measured about the product. The obtained product is called "a dispersant 3."

[0043] (Preparation of a pigment content powder paste) Weighing capacity is carried out, respectively, and by the disperser (red devil company make), the copper-phthalocyanine-blue (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. "KUROMO fine blue 4920":C.I-Pigment Blue15:3) 25 section, the "dispersant 3" 10 section, the xylene 32.5 section, the chill cellosolve acetate 32.5 section, and the glass bead 100 section were processed for 60 minutes, and were distributed. Even after the obtained pigment content powder paste showed the good fluidity and left it for one week at the room temperature, it showed the good fluidity.

[0044] In the example given in the [example 1 of comparison] example 1, the outside which did not add "a dispersant 1" prepared the pigment content powder paste in the same procedure also in this example. The obtained pigment content powder paste did not show a fluidity.

[0045]

[Effect of the Invention] this invention is as follows -- doing an advantageous effect so specially, the utility value on the industry is size very much.

1. Since the pigment agent concerning this invention has the structure which has polyamine which has an aromatic series radical as an adsorbed radical of a pigment in a molecule, and carried out the graft of the poly lactone to the side chain, its distribution is very effective in distribution of organic pigments, such as a difficult phthalocyanine, conventionally.
2. Since the pigment agent concerning this invention is colorlessness, unlike a case, it does not spoil the color tone of pigment original by using as a dispersant the pigment derivative colored the conventional altitude.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157374

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>           | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 G 63/91                       | N L L |        | C 0 8 G 63/91 | N L L  |
| C 0 8 F 8/16                        | M G P |        | C 0 8 F 8/16  | M G P  |
| 26/00                               | M N L |        | 26/00         | M N L  |
| C 0 8 G 73/02                       | N T C |        | C 0 8 G 73/02 | N T C  |
| 81/00                               | N U T |        | 81/00         | N U T  |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁) 最終頁に続く |       |        |               |        |

(21) 出願番号 特願平7-345750

(22) 出願日 平成7年(1995)12月8日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 松井 秀樹

兵庫県姫路市余部区上余部500

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 顔料分散剤およびこれを含む塗料用または印刷インキ用組成物

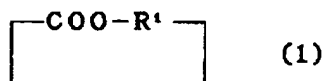
(57) 【要約】

【課題】 分散性に優れた顔料分散剤およびこれを配合した塗料組成物、印刷インキ用組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族基で変性されたポリアミン化合物成分 (A成分) と下記一般式 (1) で示されるラクトン

類を含むポリエステル化合物成分 (B成分) との反応生成物からなる。この顔料分散剤を配合して塗料組成物、印刷インキ組成物を得る。

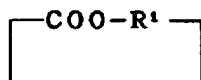
【化1】



(R<sup>1</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族アルキレン基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族基で変性されたポリアミン化合物成分（A成分）と一般式（1）で示されるラクトン類を



(1)

（R<sup>1</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族アルキレン基を表す。）

【請求項2】 ポリアミン化合物の分子量が、100～100,000の範囲内である請求項1に記載の顔料分散剤。

【請求項3】 ポリアミン化合物が、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミンまたはポリビニルアミンである請求項1または請求項2に記載の顔料分散剤。

【請求項4】 ラクトン類を含むポリエステル化合物成分の平均分子量が、500～5,000の範囲内である請求項1に記載の顔料分散剤。

【請求項5】 ラクトン類としてε-カプロラクトン、メチルカプロラクトンの各単独、またはこれら両者を含む請求項1または請求項4のいずれかに記載の顔料分散剤。

【請求項6】 アミン価が、10～500mg KOH/gの範囲内である請求項1に記載の顔料分散剤。

【請求項7】 請求項1に記載の顔料分散剤を分散剤としたことを特徴とする塗料組成物。

【請求項8】 請求項1に記載の顔料分散剤を分散剤としたことを特徴とする印刷インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、顔料分散剤およびこれを含む組成物に関する。さらに詳しくは、塗料組成物、印刷インキ組成物などを調製する際に、これらに含まれる顔料の分散性を向上させるために使用される分散剤、およびこれを含む塗料用または印刷インキ用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、塗料組成物、印刷インキ組成物などを調製する際に、これらに含まれる顔料の分散性を向上させ、塗料、印刷インキなどの貯蔵安定性、分散時間の短縮、色分かれ現象の防止、塗膜の光沢を向上させるなどの目的で、種々の分散剤が使用されている。たとえば、このような目的で使用される分散剤は、一般的には、顔料に吸着される部分と、塗料またはインキ用のビヒクルに相溶性のよい部分を有する構造の化合物である。従来から知られているこのような構造の化合物としては、分子鎖中にポリエステル成分および／またはアクリル樹脂成分などを有するものである。

【0003】顔料に吸着され易い基（以下「被吸着基」と称することがある。）としては、種々の官能基が用いられているが、分子鎖中にアミノ基を有する分散剤が多

含むポリエステル化合物成分（B成分）との反応生成物からなることを特徴とする顔料分散剤。

【化1】

数知られている。たとえば、特開昭53-103988号公報には、N、N-ジメチルアミノプロピルアミンなどの低分子量アミノ化合物が、また特開昭61-174939号公報には、高分子量のアミン化合物であるポリエチレンジアミンを用いた顔料分散剤が記載されている。

【0004】これらの分散剤は、その分子鎖中にある極性の高いアミノ基の部分で、顔料の表面に吸着され、顔料分散剤としての効果を発揮する。これらの分子鎖中にアミノ基を有する分散剤は、多くの無機顔料や一部の有機顔料に対しては、極めて有効に作用するものの、フタロシアニン類の様な結晶構造の外側に極性基を有しない顔料に対しては、有効に作用することができず、十分な顔料分散効果を発揮し得なかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この点を改善するために、たとえばフタロシアニンブルーまたはフタロシアニングリーンなどに対して、フタロシアニンスルホン酸の様な顔料誘導体を、従来の顔料分散剤と併用する方法が採られており、ある程度の効果を上げてきた。しかしながら、これらの顔料の誘導体は高度に着色しており、その使用に際しては、製品である顔料組成物の色調に影響を与えない場合のみにしか使用できないという制約があり、また、使用できる場合でも、多量には使用できず、十分な顔料分散効果を発揮することができなかった。

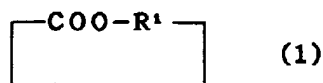
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる状況に鑑み、上記従来の技術に存する問題、課題を解消した顔料分散剤およびこれを含む塗料用または印刷インキ用組成物を提供することを目的として、鋭意検討を重ねた結果、芳香族基で変性されたポリアミン化合物成分と、ラクトン類を含む成分とを反応させて得た反応生成物が、顔料の分散性を著しく向上させ、かつ、顔料本来の色調を全く妨げることがないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の第1は、芳香族基で変性されたポリアミン化合物成分（A成分）と一般式（1）で示されるラクトン類を含むポリエステル化合物成分（B成分）との反応生成物からなることを特徴とする顔料分散剤に関する。

【0008】

【化2】



(R<sup>1</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族アルキレン基を表す。)

【0009】また、本発明の第2は前記の顔料分散剤を分散剤とした塗料組成物に関する。さらに、本発明の第3は、前記の顔料分散剤を分散剤とした印刷インキ組成物に関する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

(A成分) A成分は、芳香族基で変性されたポリアミン化合物をいう。芳香族基で変性されたポリアミン化合物は、ポリアミン化合物のアミノ基と、このアミノ基と反応する官能基を有する芳香族化合物とを反応させることによって、容易に得ることができる。

【0011】A成分を合成するために使用できるポリアミン化合物としては、工業的に利用できる1級、2級、3級アミノ基を有する化合物が利用できるが、好ましくは、分子量が100～100,000の範囲の化合物が好適である。ポリアミン化合物の分子量が100未満であると、顔料に吸着されるアミノ基1分子当りの被吸着基の量が少なく、顔料への被吸着効果が不十分で、十分な顔料分散効果を発揮しなかったり、分散中のシェアによって分散剤が脱離し、顔料の凝集を招き易く好ましくない。他方、ポリアミン化合物の分子量が100,000を越えると、分散剤の分子量がきわめて大きくなり、塗料組成物を調製した場合にその粘度の増加の原因になったり、塗料溶剤に溶解し難くなったり、また、ポリアミン部分が顔料との橋掛けが起るため、顔料の凝集を起こし易くなる、などでいずれも好ましくない。上記分子量の範囲で特に好ましいのは、500～50,000の範囲である。なお、ここでポリアミン化合物の分子量は、GPC法およびアミン価による計算分子量を併用して測定した値である。

【0012】ポリアミン化合物は、上記の分子量の要件を満たすものであれば、工業的に入手可能な種々のポリアミンが制限無く使用できる。具体的には、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミンなどが挙げられる。

【0013】ポリアミン化合物のアミノ基と反応する官能基を有する芳香族化合物としては、アミノ基とアミド結合で結合し得る化合物であり、芳香族カルボン酸類、芳香族イソシアネート類、芳香族アクリル酸エステル類、芳香族エポキシ化合物類などが挙げられる。芳香族基としては特に制限はないが、芳香族基の中に共役二重結合の数が多くなると、製品が着色し易くなることから、共役二重結合の数が少ないアントラセン環、ナフタレン環などが望ましい。

【0014】具体的化合物としては、安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、α-ナフトエ酸、β-ナフトエ酸、

2-キノリンカルボン酸、8-ヒドロキシキノリン、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジイソシアネート、フェノキシエチルアクリレート、ナフトキシエチルアクリレート、グリシジルフタルイミド、ジブロモ安息香酸グリシジルエステルなどが挙げられる。

【0015】ポリアミン化合物を前記芳香族カルボン酸によって変性するには、上記のように、ポリアミン化合物と芳香族カルボン酸との間でアミド結合を生じさせて導入する外に、2,3-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートなどのエポキシ(メタ)アクリレートと芳香族カルボン酸とを反応させた後、アクリル基のアミノ基へのマイケル付加反応を利用して導入することも可能である。また、顔料との親和性を高めるため、ポリアミン化合物に共役系を有するアクリルモノマー、メタクリルモノマーをマイケル付加させて、変性することも有効である。このようなアクリル系モノマーとして、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、スチレン-p-スルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0016】(B成分) B成分は、前記一般式(1)で表されるラクトン類を含むポリエステル化合物をいう。ここで、ラクトン類を含むポリエステル化合物とは、一般式(1)で表される1種または2種以上のラクトン類開環構造単位単独、またはラクトン類開環構造単位の他にこれらと共重合し得る他の化合物との共重合体単位を含む化合物をいう。

【0017】一般式(1)で表されるラクトン類としては、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチルδ-バレロラクトン、4-メチルカプロラクトン、2-メチルカプロラクトン、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。これらは前記のように単独でも、2種類以上を併用して共重合させてもよい。特に、カプロラクトンと側鎖を有するラクトンを共重合することにより、生成する顔料分散剤の融点を下げ、顔料分散剤を液状とすることができ、顔料の分散工程における作業性の向上、塗料中での顔料分散剤の析出などの問題を防止できる、などの有利な効果を奏する。ラクトン類の中でも、特に好ましいのは、ε-カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、2-メチルカプロラクトン、またはこれらの混合物である。

【0018】ラクトン類と共重合し得る他の化合物としては、ヒドロキシカルボン酸類、一官能のカルボン酸類、ヒドロキシル基含有の(メタ)アクリレート類が挙

げられる。ヒドロキシカルボン酸類としては、ヒドロキシシバリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

(顔料分散剤の合成法) 上記A成分とB成分とを反応させるには、次のいずれかの方法によることができる。

(a) ラクトンモノマーのポリアミン化合物への付加反応、(b) ポリラクトン化合物のエステル/アミド交換反応、(c) 片末端に(メタ)アクリル基を有するポリエステルポリラク톤のアミノ基への付加反応。

【0020】以下、これらの方法について説明する。

(a) ラクトンモノマーのポリアミン化合物への付加反応：ラクトンモノマーのポリアミン化合物への付加反応は、ポリアミン化合物とラクトンモノマー類とを、触媒の存在下、さらに要すれば溶媒を使用して、加熱することにより行うことができる。この際、ポリアミン類とラクトンモノマー類との比率は、生成する開環ラクトンポリマー鎖の平均の分子量が、500～5,000になるように設定することが望ましい。

【0021】触媒としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、モノブチルスズオキサイド、塩化第一スズなどのチタン系、スズ系触媒が挙げられる。触媒の使用量は、その種類、原料両成分の種類、その比率、反応温度、溶剤の有無、その種類、その使用量などにより変るが、1～3,000ppmの範囲で選ぶのが好ましい。触媒量が1ppm未満では、反応が極めて遅くなり、また3,000ppmを超えると、製品が着色したり、塗料に配合した際に塗料のポットライフを損なうなど、いずれも好ましくない。

【0022】反応温度は、原料成分の種類、その比率、溶剤の有無、その種類、その使用量、触媒の有無、その種類、その使用量などにより変るが、60～180℃の範囲で選ぶのが好ましい。上記温度範囲で、特に80～120℃の範囲とすると、適度な反応速度が得られ、製品の着色を抑制することができるので好ましい。この

(a) の反応は、窒素ガスなどの不活性ガス気流中に行なうと、製品の着色も抑制することができる。またこの

(a) の反応は、適当な溶剤の存在下に行なうと、温度調節が容易で、均一な製品が得られ、好ましい。

【0023】(b) ポリラクトン化合物のエステル/アミド交換反応：ポリアミン化合物へのポリラクトン類のグラフト反応は、高分子量ポリラクトン類をポリアミン化合物と反応させ、エステル基とアミド基の交換反応を利用して行うこともできる。この際、ポリアミンと高分子量ポリラク톤の比率は、生成するラクトンポリマー鎖の平均の分子量が500～5,000になるように設定するのが好ましい。

【0024】この(b)の反応を行なう際の温度は、原料成分の種類、その比率、溶剤の有無、その種類、その

使用量、触媒の有無、その種類、その使用量などにより変るが、60～180℃の範囲で選ぶのが好ましい。上記温度範囲で、特に80～120℃の範囲とすると、適度な反応速度が得られ、製品の着色を抑制することができる。この(b)の反応は、窒素ガスなどの不活性ガス気流中に行なうと、製品の着色を抑制することができる。またこの(b)の反応は、適当な溶剤の存在下に行なうと、温度調節が容易で、均一な製品が得られ好ましい。

【0025】(c) 片末端に(メタ)アクリル基を有するポリエステルポリラク톤のアミノ基への付加反応：ポリアミン化合物へのラクトン類のグラフト反応は、分子鎖の一方の末端(片末端)に(メタ)アクリル基を有するポリエステルポリラク톤のアミノ基への付加反応により行うこともできる。片末端に(メタ)アクリル基を有するポリエステル類は、ヒドロキシエチル(メタ)クリレートや、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有の(メタ)アクリレートに、前記一般式(1)で示されるラクトン類を付加することによって製造することができる。

【0026】この(c)の反応を行なう際、ヒドロキシル基含有の(メタ)アクリレートとラク톤の反応比率は、生成するラクトンポリマー鎖の平均の分子量が500～5,000になるように設定するのが望ましい。

【0027】この(c)の反応を行なう際の温度は、原料成分の種類、その比率、溶剤の有無、その種類、その使用量、触媒の有無、その種類、その使用量などにより変るが、50～180℃の範囲で選ぶのが好ましい。上記温度範囲で特に好ましいのは、70～120℃の範囲とすると、適度な反応速度が得られ、製品の着色を抑制することができ、好ましい。この(c)の反応は、適当な溶剤の存在下に行なうと、温度調節が容易で、均一な製品が得られ、好ましい。なお、(メタ)アクリレートのゲル化を防止するため、酸素存在下で行うことが望ましい。

【0028】この(c)の反応を行なう際に使用される片末端に(メタ)アクリル基を有するポリエステル類は、ヒドロキシシバリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシカルボン酸や、または一官能のカルボン酸と前記一般式(1)で表されるラクトン類とを反応させ、片末端のカルボキシル基を有するポリエステルを製造した後、エポキシ基含有(メタ)アクリレートに反応させることにより、製造することができる。ポリエステルは、その平均の分子量を500～5,000の範囲とするのが望ましい。

【0029】ポリエステルとエポキシ基含有(メタ)アクリレートとの反応を行なう際の温度は、150～210℃で選ぶことにより、適度な反応速度が得られ、製品の着色も抑制することができる。この反応は、窒素ガス

などの不活性ガス気流中に行なうと、製品の着色を抑制することができる。またこの反応は、適当な溶剤の存在下に行なうと、温度調節が容易で、均一な製品が得られ、好ましい。

【0030】上記の方法で製造した片末端にカルボキシル基末端ポリエステルを、ついでエポキシ基含有（メタ）アクリレートに反応させる。エポキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、などが挙げられる。この反応は、テトラメチルアンモニウムクロライド、ジメチルベンジルアミン、テトラフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルホスフィンなどのアミン系、またはリン系の触媒の存在下、50～120℃の温度範囲で、さらに要すれば溶媒の存在下で行なうことができる。

【0031】以上のように製造した片末端に（メタ）アクリル基を有するポリエステル化合物とポリアミン化合物との反応は、20～100℃の温度範囲で、両者を混合することにより発熱を伴いながら定量的に進行し、本発明の第1に係る顔料分散剤が得られる。

【0032】本発明の第1に係る顔料分散剤は、本発明者の実験によれば、そのアミン価が、10～500mg KOH/mgの範囲が好ましい。アミン価が10mg KOH/mg未満であると、顔料に吸着するアミノ基濃度が低すぎ、十分な顔料分散作用を示さないため好ましくない。一方、500mg KOH/mgの範囲を越えると、ポリエステル部分が少なすぎ、立体的な反発作用が低すぎて十分な顔料の分散安定性を示さず好ましくない。

【0033】（顔料分散剤の使用法）本発明の第1に係る顔料分散剤は、顔料、あるいは磁性材料、その他の添加物などと混合し、周知の方法によって分散させ、塗料組成物、印刷インキ組成物として使用することができる。すなわち、顔料、本分散剤、塗料用樹脂、適切な溶剤を分散機により分散後、塗料、インキ用樹脂を配合することにより、塗料組成物、印刷インキ組成物を得ることができる。本発明に係る顔料分散剤は、これら用途に使用した時に、顔料などに吸着され易い被吸着基を有するので、被吸着性能が十分であり、従って顔料の分散性、ミルベース流動性、顔料分散液の貯蔵安定性、などを向上させる機能を発揮する。

【0034】本発明に係る顔料分散剤と組合せて使用できる顔料としては、無機顔料、有機顔料などが挙げられる。無機顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、黄色酸化鉄、ベンガラ、黄鉛、カーボンブラックなどが挙げられ、有機顔料としては、フタロシアニン類、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合多環系顔料（スレン系、インジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、フタロン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソイ

ンドリノン系、ジケトピロロピロール系顔料）などの各種顔料が挙げられる。

【0035】本分散剤と組み合わせて使用することのできる塗料用樹脂としては、一般の塗料用樹脂が好適に使用できるが、アルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好適である。またその他の添加物として、レベリング剤、消泡剤などを用いることができる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。なお、以下の記載例において、「部」はいずれも重量部を示す。また、以下の例において、アミン価およびオキシラン酸素濃度は、次に記載の方法で測定したものである。

【0037】(1) ポリアミンの分子量：GPC法およびアミン価による計算分子量を併用した。

(2) ポリカプロラク톤の分子量：<sup>1</sup>H-NMR法（日本電子JNM EX-270、CDCl<sub>3</sub>溶媒、室温）で測定した。

(3) 反応混合物の二重結合の有無の確認：<sup>1</sup>H-NMR法（日本電子JNM EX-270、CDCl<sub>3</sub>溶媒、室温）の測定により、二重結合のシグナルの消失を確認した。

(4) アミン価：塩酸法による滴定を行った。

(5) オキシラン酸素濃度：HBr-酢酸法によった。

【0038】[実施例1：「分散剤1」の合成]窒素ガス導入管、脱水管、還流冷却器、攪拌機を装備した容量1リットルのガラス製反応フラスコに、ポリエチレニン（日本触媒社製「SP-200」、分子量10,000）100部と、β-ナフトエ酸15部とを、それぞれ仕込んだ。フラスコ内容物を攪拌しつつ、窒素ガス気流下、内温を150℃に昇温し、この温度で反応させた。水が脱水管に1.6部貯った時点で反応を停止し、ついでフラスコ内温を60℃に冷却し、ヒドロキシエチルアクリレートにカプロラク톤を12mol付加したアクリル基含有ポリカプロラク톤（ダイセル化学工業社製、「PCL FA-12」）を885部添加した。反応途中サンプリングした試料につき、二重結合の有無を確認しつつ反応を継続し、二重結合の消失を確認してから反応を終了した。生成物についてアミン価を測定したところ、87mg KOH/gであった。得られた生成物を、「分散剤1」と称する。

【0039】（顔料分散ペーストの調製）フタロシアニンブルー（大日精化工業社製「クロモファインブルー4920」：C. I-Pigment Blue 15:3）25部、「分散剤1」10部、キシレン32.5部、ブチルセロソルブアセテート32.5部、ガラスビーズ100部を、それぞれ秤量し、分散機（レッドデビル社製）で60分間処理し、分散させた。得られた顔料



分散ペーストは、良好な流動性を示し、かつ、室温で1週間放置した後も、良好な流動性を示した。

【0040】〔実施例2：「分散剤2」の合成〕実施例1で使用した同じガラス製反応フラスコに、ポリエチレンイミン（実施例1で使用したものと同じ）100部、2，4-ジプロモ安息香酸グリシジルエステル（長瀬化成社製「デナコールEX-147」）15部を、それぞれ仕込んだ。フラスコ内容物を攪拌しつつ、窒素ガス気流下、内温を110℃の昇温し、この温度で反応させた。反応途中サンプリングした試料につき、オキシラン酸素濃度を分析し、これが0.1%以下になった時点で反応を停止し、ついでフラスコ内温を60℃に冷却し、ヒドロキシエチルアクリレートにカプロラク톤を12mol付加したアクリル基含有ポリカプロラク톤（実施例1で使用したものと同じ）を885部添加した。反応途中サンプリングした試料につき、二重結合の有無を確認しつつ反応を継続し、二重結合の消失を確認してから反応を終了した。生成物についてアミン価を測定したところ、90mg KOH/gであった。得られた生成物を、「分散剤2」と称する。

【0041】（顔料分散ペーストの調製）フタロシアニングリーン（大日精化工業製「クロモファイングリーン5310」：C. I-Pigment Green 7）25部、「分散剤2」10部、キシレン65部、ガラスビーズ100部をそれぞれ秤量し、分散機（レッドデビル社製）で60分間処理し、分散させた。得られた顔料分散ペーストは、良好な流動性を示し、かつ、室温で1週間放置した後も、良好な流動性を示した。

【0042】〔実施例3：「分散剤3」の合成〕実施例1で使用した同じガラス製反応フラスコに、ポリエチレンイミン（実施例1で使用したものと同じ）100部、グリシジルフタルイミド（長瀬化成社製「デナコールEX-731」）10部を、それぞれ仕込んだ。フラスコ内容物を攪拌しつつ、窒素ガス気流下、内温を110℃に昇温し反応させた。反応途中サンプリングした試料に

つき、オキシラン酸素濃度を分析し、これが0.1%以下になった時点で反応を停止し、ついでフラスコ内温を60℃に冷却し、ヒドロキシエチルアクリレートにカプロラク톤を8mol、4-メチルカプロラク톤4molを付加したアクリル基含有カプロラク톤（分子量1540）を、885部添加した。反応途中でサンプリングした試料につき、二重結合の有無を確認しつつ反応を継続し、二重結合の消失を確認してから反応を終了した。生成物についてアミン価を測定したところ、89mg KOH/gであった。得られた生成物を、「分散剤3」と称する。

【0043】（顔料分散ペーストの調製）フタロシアニンブルー（大日精化工業製「クロモファインブルー4920」：C. I-Pigment Blue 15:3）25部、「分散剤3」10部、キシレン32.5部、チルセロソルブアセテート32.5部、ガラスビーズ100部を、それぞれ秤量し、分散機（レッドデビル社製）で60分間処理し、分散させた。得られた顔料分散ペーストは、良好な流動性を示し、かつ、室温で1週間放置した後も、良好な流動性を示した。

【0044】〔比較例1〕実施例1に記載の例において、「分散剤1」を添加しなかった外は、同例における同様の手順で顔料分散ペーストを調製した。得られた顔料分散ペーストは、流動性を示さなかった。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明は、次の様な特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係る顔料分散剤は、分子中に顔料の被吸着基として芳香族基を持つポリアミン類を有し、また、側鎖にポリラク톤をグラフトした構造を有するので、従来分散が困難であったフタロシアニンなどの有機顔料の分散に極めて有効である。
2. 本発明に係る顔料分散剤は、無色であるので、従来の高度に着色した顔料誘導体を分散剤として場合と異なり、顔料本来の色調を損なうことがない。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI        | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----------|--------|
| C09D 7/12                 | PSM  |        | C09D 7/12 | PSM    |
| 11/02                     | PTG  |        | 11/02     | PTG    |